UNIVERSITÉ D'ALGER

FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER

ANNÉE 1950 N° 3

L'Extraction du Wolfram d'un Minerai à faible teneur par flottations différentielles

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

(MENTION SCIENCES)

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 27 JUIN 1950

PAR

COHEN-ALLORO Richard

Licencié ès-sciences de la Faculté des Sciences d'Alger

Né le 1er Avril 1922 à SFAX (Tunisie)

MEMBRES DU JURY

MM- GUNTZ..... Président

ROLLET..... } Examinateurs

LEJEUNE..... }

UNIVERSITÉ D'ALGER

FACULTÉ DES SCIENCES D'ALGER

ANNÉE 1950 N° 3

L'Extraction du Wolfram d'un Minerai à faible teneur par flottations différentielles

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ D'ALGER

(MENTION SCIENCES)

SOUTENUE PUBLIQUEMENT LE 27 JUIN 1950

PAR

COHEN-ALLORO Richard

Licencié ès-sciences de la Faculté des Sciences d'Alger

Né le 1er Avril 1922 à SFAX (Tunisie)

MEMBRES DU JURY

MM- GUNTZ. . . . . Président

ROLLET. . . . . } Examinateurs

LEJEUNE. . . . . }

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSISITÉ D'ALGER

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen	MM. Royer
Assesseur	De Possel

PROFESSEURS

Mathématiques	MM. Bourion
Mécanique rationnelle	De Possel
Astronomie et Astrophysique	Wolfers
Physique	Meyer
Physique théorique	Blanc-Lapierre
Physique industrielle	Crausse
Chimie générale	Rollet
Chimie appliquée	Guntz
Biologie générale et appliquée	Rose
Botanique générale et appliquée	Guinochet
Botanique agricole et expérimentale	Killian
Géologie	Termier
Minéralogie et cristallographie	Royer
Zoologie générale	Bernard
Géologie appliquée à l'agriculture et à l'industrie	Laffite

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Chimie	M. Berlande
Chimie générale	Mlle Peytral
Physique M.P.C.	MM. Savornin
Zoologie générale	Hollande

MAITPES DE CONFERENCES

Mathématiques générales (C.d.f.)	MM. Meynieux
Chimie appliquée	Lejeune
Physique	Perrot
Botanique agricole	Ozenda
Géologie et Paléontologie	Flandrin

MAITRES DE CONFERENCES-ADJOINTS

Chimie appliquée	M. Sirot
Botanique	Mme Gauthier

HONORARIAT

MM. Rouyer, Professeur et Doyen.
Carrus, Professeur.
Dalloni, Professeur.
Darmois, Professeur.

MM. Foix, Professeur.
Henriot, Professeur.
Savornin, Professeur.
Vérain, Professeur.

Je dédie cette thèse

A mes parents

A ma femme

A ma famille

A mes amis

A M. S. CARRUS

en hommage de respectueux attachement
et de profonde reconnaissance.

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Recherches de la Société Chimique Nord-Africaine, sous la direction de Monsieur A. ZIEGLER. Il m'est particulièrement agréable de lui adresser mes plus vifs remerciements pour les conseils nombreux et très éclairés qu'il m'a prodigués.

Je suis également heureux de pouvoir exprimer à Monsieur M. PRANGE Directeur de la SOCHINA, ma profonde reconnaissance pour la sympathie bienveillante qu'il m'a sans cesse témoignée au cours de cette étude.

Qu'il me soit permis de remercier aussi Monsieur F. SALVADORI qui, en me faisant profiter de son expérience, m'a initié aux différentes techniques des problèmes de la flottation et m'a apporté de nombreuses suggestions dans les périodes difficiles du début.

Monsieur le Professeur GUNTZ a bien voulu me faire l'honneur de présider cette thèse après m'avoir guidé de ses précieux enseignements. Je voudrais lui exprimer ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur le Professeur ROLLET ainsi qu'à M. LEJEUNE pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée en voulant bien faire partie de mon jury. Leurs conseils très éclairés pendant la mise au point définitive de ma thèse m'ont apporté une aide précieuse.

Je tiens également à adresser à Monsieur DIAKONOFF la sincère reconnaissance que je lui garde pour l'accueil si simple et si cordial qu'il m'a réservé dans son laboratoire ainsi que pour ses encouragements.

L'EXTRACTION DU WOLFRAM D'UN MINERAI A FAIBLE TENEUR PAR FLOTTATIONS DIFFÉRENTIELLES

I. — INTRODUCTION.

Les caractéristiques spéciales du Wolfram (forte résistance à la chaleur, densité et dureté très élevées, etc...) et les usages de plus en plus répandus de ce métal et de ses composés ont contribué à donner à cet élément une importance de tout premier ordre dans le développement de l'industrie métallurgique.

Les grands gisements de Wolfram se trouvent essentiellement groupés le long des côtes de l'Océan Pacifique et dans les chaînes de montagnes qui s'étendent parallèlement à ces côtes. D'après K. C. Li et Chung Yu Wang (1) les pays les plus producteurs sont, dans l'ordre, les suivants : Chine, Birmanie, Etats-Unis, Bolivie, Etats Malais, Portugal, Japon, Nouvelle Zélande, Australie, Argentine, Indochine, Espagne, Siam, Grande-Bretagne, Mexique, et, depuis la deuxième guerre mondiale, de nombreux pays ont exploité des nouveaux gisements : Brésil, Pérou, Suède, Canada, Congo-Belge, Union Sud-Africaine, Rhodésie. Quant à la France, elle possède seulement quelques rares mines en Limousin (Puy-les-Vignes, Cieux et Vaubry), à Meymac dans le Cantal, et à Montbelleux en Bretagne. La production mondiale, en 1945, a été estimée aux environs de 38.000 tonnes.

Le Wolfram est fréquemment rencontré dans des roches granitiques à l'état de composés divers dont les principaux au point de vue de l'extraction du métal, sont la Wolframite et la Scheelite. La Wolframite est un wolframate de fer et de manganèse, la Scheelite est un wolframate de calcium.

II. — APERÇU GENERAL DES PROCEDES DE TRAITEMENT DES MINERAIS DE WOLFRAM.

Avant la première guerre mondiale, et même jusqu'en 1916, les minerais de Wolfram étaient grossièrement concentrés par traitements gravimétriques, comportant assez rarement un broyage systématique du minerai à une dimension de grains déterminée.

Le développement considérable de l'industrie du wolfram d'une part, l'importance exceptionnelle que la flottation a acquise dans le domaine minier d'autre part, ont eu pour conséquence l'exploitation plus rationnelle des minerais à partir de teneurs très faibles en W (0,5% de WO_3) et avec un rendement très élevé que seule la flottation permet d'atteindre.

Les solutions expérimentées dans le traitement de ces minerais sont nombreuses, et dépendent non seulement de la nature du composé de W, mais, et dans une très forte mesure, des minéraux de valeur qui l'accompagnent ainsi que de la gangue ; de sorte que chaque type de minerai de W pose un problème propre dans le choix de la méthode de concentration. Le problème comprend en outre la considération des caractéristiques physiques des minerais (poids spécifique, dureté) aussi bien que celle des dimensions des particules minérales intimement associées dand la roche, et de la granulométrie obtenue après le broyage. Enfin la présence de certains minéraux (Sn, As, Cu, P, Sb, Bi, Mo, S) exige, au cours des stades de la concentration, leur élimination plus ou moins poussée pour aboutir à un produit final marchand.

A l'état brut, les minerais ne renferment que quelques pourcent de W. Les méthodes de concentration généralement adoptées sont très diverses :

1. — Traitement par gravité (2)

On utilisait auparavant la forte densité des wolframates (7,1 à 7,55 pour la wolframite — 5,9 à 6,0 pour la scheelite) et l'on traitait les minerais par de simples séparations gravimétriques (lavage, tamisage, traitement sur tables).

De telles méthodes sont encore employées au Portugal. D'après J. BOYER (3) « des artisans commencent par faire sauter à la dynamite les roches métallifères. Puis une fois ces blocs broyés et éparpillés sur le sol, ils procèdent à leur lavage afin de les débarrasser des 2 à 3 % de silice, des 19 à 20% d'oxyde de fer et des 4 à 5% de manganèse qui les accompagnent. L'eau entraîne facilement les impuretés, tandis que le minerai plus lourd que la plupart de celles-ci, s'amoncelle sur place. Après cette première concentra-

tion par gravité sur les lieux même d'extraction, la masse ainsi traitée passe dans un atelier voisin, où des tables à secousses et des trieurs électromagnétiques le débarrassent de la cassitérite (SnO_2) qu'elle renferme souvent. De puissants aimants arrêtent la Wolframite sur les riffles et on parvient à obtenir ainsi des concentrés, qu'on dirige par sacs de 50 kilogs, sur les usines métallurgiques, en vue de leur transformation, soit en métal purifié à 99%, soit surtout en ferrotungstène pour la réalisation des aciers spéciaux à coupe rapide ».

Outre que ce traitement par gravité aboutit à un médiocre rendement d'extraction du Wolfram, il ne peut pas être applicable à partir d'un minerai où d'autres produits à poids spécifique élevé accompagnent le Wolfram. Ce cas particulier s'applique à notre minerai qui contient, ainsi que nous le verrons par la suite, une très forte proportion de Lollingite (d = 7 — 7,4).

2° — Triage direct.

Le triage direct, encore plus primitif, est rarement utilisé, car outre qu'il n'est pas aisé d'obtenir un concentré à plus de 50% de WO_3, le rendement est peu élevé.

3° — Traitement chimique.

En dehors des procédés déjà cités, l'extraction de la scheelite est effectuée dans certaines exploitations à partir d'un traitement chimique. Il consiste à faire chauffer le minerai de W avec de la soude caustique jusqu'à ébullition, ou à le faire digérer avec de la vapeur et du carbonate de soude dans un autoclave (4).

On utilise également la réaction d'Oxland (5) : La matière est chauffée avec du carbonate de soude vers 600-700°C en présence de chlorure ou de sulfate de sodium. La réaction à obtenir est la suivante :

$$CO_3Na_2 + WO_3 = WO_4Na_2.$$

Le sel agit comme catalyseur.

Ensuite, après rebroyage, on dissout le wolframate de sodium obtenu et le reprécipite à l'aide de chlorure de calcium ou de chaux.

4° — Séparations magnétiques (1) (4) (6) (7) (8) (9) (10).

D'autres méthodes combinent le traitement par gravité avec des séparations magnétiques de la wolframite, ce procédé étant spécialement utilisé dans le cas très fréquent où la cassitérité accompagne le wolfram. Mais ce procédé ne convient pas pour la séparation de la scheelite non magnétique, et

nécessite l'élimination préalable des produits finement divisés, boueux ou poussiéreux susceptibles d'être entraînés avec les produits magnétiques de valeur ou de revêtir ces dernières particules plus grosses, rendant ainsi moins sélective la séparation.

Le traitement magnétique est également utilisé avec succès pour un nettoyage final des concentrés de wolframite (4).

Les résultats des expériences de Glumbotsky (6) cités par K. C. Li et Chung Yu Wang (1), concernant la séparation magnétique des concentrés de wolfram et d'étain montrent qu'il est possible d'atteindre un rendement d'extraction de 78% ; si le concentré est préalablement chauffé pendant 5 minutes à 600°, le rendement s'élève à 86-96% de WO_3 avec un résidu contenant 85 à 92% de la cassitérite.

5° — Flottation (11) à (51).

Le procédé le plus avantageux est certainement la flottation, dont l'application à la concentration de minerais de wolfram n'est devenue générale que ces dernières années. De nombreuses recherches y ont été consacrées, ainsi qu'on pourra s'en rendre compte par l'abondante bibliographie qui suit cette étude.

Le terme de flottation est employé pour désigner une technique très particulière de concentration des minerais de valeur basée sur des propriétés purement superficielles (11) (12) (13) (14).

Le minerai, broyé en fines particules, est mis en suspension dans de l'eau sous forme d'une pulpe dans laquelle on injecte de l'air finement divisé. Les particules non mouillables ont tendance à s'accrocher aux bulles d'air et montent à la surface de la pulpe, tandis que les grains hydrophiles restent en suspension.

Cependant il existe très peu de minéraux ayant une hydrophobie suffisante pour adhérer spontanément aux bulles. Il convient alors, par l'emploi de réactifs moussants et collecteurs, d'agir sur leurs propriétés superficielles afin de les rendre sélectivement hydrophobes.

Réactifs moussants.

Les réactifs moussants ont pour rôle d'empêcher la coalescence immédiate des bulles, par la formation, à leur surface, d'une couche protectrice diminuant très fortement la tension superficielle et augmentant de ce fait la stabilité des bulles. L'étude de cette question a montré que toutes les substances moussantes sont des corps organiques faiblement solubles dans l'eau, et dont la molécule est formée de deux parties :

— un radical non polaire hydrophobe,

— un groupement polaire plus hydrophile, tel que — OH, — COOH, — CO, — NH_2, — CH, qui vient s'adsorber sur la surface du liquide. Les réactifs moussants les plus utilisés sont les huiles essentielles telles que l'huile de pin, d'eucalyptus, de camphrier, de sauge, dont les constituants actifs sont le pinène et certains alcools aromatiques à poids moléculaire élevé. Le crésol est également employé, mais il est moins actif et plus sélectif que les huiles précédentes.

Réactifs collecteurs.

Indépendamment des moussants, il est nécessaire d'ajouter à la pulpe des réactifs qui augmentent la flottabilité des minéraux en diminuant leur aptitude au mouillage et en favorisant leur union avec les bulles d'air. Ces réactifs, appelés collecteurs, furent longtemps des substances de consistance huileuse peu ou pas solubles, telles que : huile de goudron de houille, créosotes. On les remplace généralement par de nombreux produits chimiques solubles et très sélectifs, dont les plus importants appartiennent en ce qui concerne la flottation des minerais à la série des xanthates et des aérofloats. Les premiers, sont obtenus par l'action du sulfure de carbone sur un alcool et neutralisation par la potasse ou la soude; les seconds sont des dérivés de l'acide dicrésyl-dithio-phosphorique. Les collecteurs des minerais oxydés, c'est-à-dire des composés qui contiennent dans leur anion, en même temps que l'oxygène, le métal lourd de valeur à récupérer, sont en général des acides gras et leurs sels alcalins.

De nombreuses expériences semblent indiquer, que les molécules du collecteur sont orientées perpendiculairement à la surface du minéral, la partie polaire du collecteur étant en contact avec cette surface, et la partie non polaire dirigée vers l'extérieur et éloignant l'eau de la surface du minerai. Les collecteurs rendent donc les minéraux plus hydrophobes qu'ils ne l'étaient à l'état naturel dans la pulpe.

Réactifs dépresseurs :

Les réactifs précédents permettent généralement de séparer un simple minéral de sa gangue. Mais le plus souvent, les minerais sont constitués de composés complexes et il faut les extraire les uns après les autres, en maintenant la gangue dans la pulpe. C'est l'objet de la flottation sélective ou différentielle. Les réactifs collecteurs utilisés n'étant pas toujours sélectifs, l'écume qu'on recueillerait serait constituée d'un mélange complexe dévalorisant considérablement le produit de valeur extrait. Il est possible d'annuler momentanément la flottabilité d'un ou de plusieurs constituants du minerai

par le jeu de certains réactifs nommés dépresseurs. Ceux-ci, rendant hydrophile la surface des minéraux à déprimer, empêchent leur adhérence aux bulles.

Le dépresseur de beaucoup le plus employé est le cyanure de sodium qui agit sur tous les sulfures sauf la galène. La chaux est un dépresseur énergique de la pyrite. On utilise également des sulfites, des hyposulfites et des hydrosulfites alcalins pour déprimer la blende et la pyrite ; des chromates et des bichromates pour séparer la galène de la blende et des sulfures de cuivre.

Dans la flottation des minerais oxydés où l'on est obligé d'utiliser des collecteurs très énergiques, il est indispensable de déprimer la gangue par un réactif approprié, généralement le silicate de soude qui, par hydrolyse, se transforme dans la pulpe en silice colloïdale. Les ions silice s'adsorbent alors préférentiellement sur la surface des silicates et les rendent hydrophiles.

Réactifs activants :

Le rôle de ces réactifs, à l'inverse des dépresseurs, est d'augmenter l'action parfois insuffisante des collecteurs ou de restituer la flottabilité à certains minéraux préalablement déprimés.

Ce sont généralement des sels formant par double décomposition à la surface du minéral une combinaison moins soluble que le minéral lui-même ou que la substance existant à la surface de ce minéral par suite de l'action antérieure d'un dépresseur.

Le plus important des réactifs activants est le sulfate de cuivre.

Réactifs régulateurs de pH :

Les conditions optima de flottation ne sont réunies que lorsque la pulpe est à un pH bien déterminé. Celui-ci intervient en effet dans la précipitation des sels solubles nuisibles, en particulier les sels de fer, et dans la dissociation des réactifs utilisés. Dans tous les cas, l'action collectrice d'un réactif ne se produit que pour une certaine valeur de pH dans la flottation d'un minéral déterminé.

Les réactifs régulateurs de pH sont généralement la chaux, le carbonate de sodium, et l'acide sulfurique.

Flottation des minerais de W :

La scheelite et la wolframite sont justiciables du traitement des minerais oxydés. Leur grande aptitude au mouillage, contrairement aux minerais

sulfurés, les avait longtemps rendus inaptes à la flottation sélective, d'autant plus que la gangue dont il faut les séparer se comporte généralement en flottation d'une manière identique. Mais avec la découverte des réactifs dépresseurs de gangue, comme le silicate de soude, on a pu, dans de nombreux cas, lever cette difficulté. La plupart des minerais de W sont flottés à l'aide d'acides gras et de savons dont les plus importants sont les suivants :

— l'acide oléique,

— l'oléate de sodium,

— le réactif « Orso » récemment introduit par Proctor et Gamble. Ce dernier réactif, constitué par un acide gras sulfoné d'origine végétale donne en général des résultats très satisfaisants pour la scheelite mais pas pour la wolframite.

— l'Elastoïl, liquide foncé, sous-produit de la fabrication de l'huile de lin, mais qui possède peu de propriétés moussantes.

— le Réactif 708 de la Cyanamid Company, acide gras d'origine végétale. Il est insoluble dans l'eau et ne peut être alimenté directement que s'il est chauffé à un degré qui lui confère une fluidité suffisante. Il peut être cependant transformé en savon et utilisé comme tel.

— le réactif 712 de la Cyanamid Company. C'est également un acide gras d'origine végétale, et contrairement au Réactif 708, il est soluble à l'eau.

Bien que la plupart de ces réactifs possèdent déjà des propriétés moussantes, il convient cependant d'ajouter des produits à fonction alcool élevée, tels que l'huile de pin, le Réactif 60, l'Emulsol XI, le moussant du Pont B-23, le réactif B-48, de la Cyanamid Company. Mais l'action sélective de ces différents réactifs moussants et collecteurs est essentiellement fonction des minéraux qui accompagnent les wolframates et rend particulière la flottation de chaque minerai.

D'après CLEMMER et O'MEARA (25) la flottation des minerais de wolfram s'effectue généralement à l'aide d'acide oléique et d'oléate de sodium. Les gangues siliceuses sont déprimées par le silicate de soude. Pour déprimer l'apatite, on utilise des acides organiques à chaine courte, tels que les acides formique et lactique. Les carbonates et la fluorine ainsi d'ailleurs que l'apatite peuvent être déprimés par une combinaison silicate-sel métallique telle que $SiO_3Na_2 + SO_4 Cu$. Enfin les micas sont déprimés par l'amidon, ou l'acide lactique.

Un circuit alcalin est préférable en l'absence de phosphore, mais quand cet élément est présent un pH acide est nécessaire. Le conditionnement préalable de la pulpe est effectué à l'aide de sulfate de cuivre, ou d'autres sels de

métaux lourds. Il est possible d'obtenir, dans ces conditions, à partir d'un minerai à 3,6% de WO_3, un composé de Wolfram à 74% de WO_3 avec un rendement d'extraction de 68%.

Cependant Nedogovorov (49) traitant un minerai complexe contenant de la scheelite, de la cassitérite et des sulfures, effectue directement une flottation de la scheelite, en pH alcalinisé par la soude. La cassitérite est déprimée par 1 K/T. de SiO_3Na_2, et les sulfures par 5-6 Kg. de Na_2S, La pulpe est maintenue à la température de 40°, ou légèrement au-dessus, et la scheelite est flottée par 1 K/T. d'acide oléique. Quand toute la scheelite est extraite, les sulfures apparaissent et fixent le terme de l'extraction.

III — TRAITEMENT DU MINERAI DE BELELIETA.

OBJET DU PROBLEME.

Cette étude a pour objet l'extraction, par flottations différentielles, de l'Arsenic et du Wolfram d'un minerai originaire de Béléliéta (Bône).

L'Arsenic, présent sous forme de lollingite (Arséniure de fer As_2Fe_2) et de Wolfram, combiné principalement à l'état de scheelite (Wolframate de calcium WO_4Ca), sont justiciables, le premier du traitement des minerais sulfurés, le second de celui des minerais oxydés.

Le but principal étant la récupération du wolfram, il s'agira donc d'éliminer préalablement toute la lollingite avec un minimum d'entrainement de scheelite, puis de flotter la scheelite en un concentré qui, pour être marchand, devra titrer, d'après les normes officielles (K.C. Li et Chung Yu Wang) (1) :

— 60% de WO_3 minimum (soit 47,7% de W).

— 0,5% d'As maximum.

— 1% de S maximum.

IV — COMPOSITION DU MINERAI

1°) COMPOSITION CHIMIQUE.

Un échantillon moyen soumis à l'analyse totale, a donné les résultats suivants

	%	
As	25,5	
WO_3	3,78	
S	1,95	
Fe	17,13	(Fe'' + 11,25) ; (Fe_2O_3 8,40)
Ca	5,50	
Al_2O_3	7,76	
MnO	0,13	
SiO_2	32,3	

2°) COMPOSITION MINERALOGIQUE.

La structure minéralogique du minerai de Bélélièta a fait l'objet d'un compte-rendu à l'Académie des Sciences (S. Caillière et F. Krant, 225, 129-131, 1947). Les auteurs ont noté la présence de lollingite et de scheelite en cristaux de taille comparable dont les dimensions varient de 0,01 mm. à 3 mm. La gangue, tantôt quartzeuse, tantôt feldspathique, est caractérisée par l'extrême abondance de micas et de pyroxénites à grenats.

Il est intéressant de remarquer que la paragénèse scheelite-lollingite présente un type très rare de minéralisation, ce qui met en évidence le caractère propre du problème d'extraction du Wolfram de ce minerai.

Enfin la propriété que possède la scheelite de manifester une fluorescence blanc bleuâtre, à l'obscurité, sous l'action de rayons ultra-violets, a considérablement contribué d'une part à la recherche de dépôts nouveaux du gisement, d'autre part à suivre l'évolution du Wolfram au cours des différents stades de sa concentration au Laboratoire.

V. — ETUDE DU BROYAGE DU MINERAI.

1°) INFLUENCE DE LA GROSSEUR DES GRAINS.

La flottabilité des minéraux est, tout d'abord conditionnée par certaines limites déterminées de grosseur.

D'une part, un broyage insuffisant ne libère pas les espèces constitutives du minerai, et le poids spécifique particulièrement élevé des arséniures et des wolframates risque de gêner, au delà de certaines limites maxima de dimensions des grains, leur adhérence à l'écume.

D'autre part, la production simultanée de surfines en cours de broyage est toujours nuisible et conduit, en particulier, à un entraînement de schlamms dans les écumes, diminuant ainsi la pureté du concentré recueilli.

Afin de déterminer les limites optima de grosseur des grains, nous avons effectué des opérations de flottation sur produits classés par passages à différents tamis (Nos 100, 150, 200, 250). Nous avons pu faire les conclusions suivantes :

a) une taille de grains ne passant pas au tamis n° 100 ne correspond pas à une séparation intégrale des espèces minérales. Par ailleurs des grains aussi gros ne sont pas flottables.

b) les différents produits classés entre ces limites sont tous flottables avec des rendements sensiblement égaux, ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU I

Grosseur des grains (Tamis n°)	Rendement extract. As.	Rendement extract. W.
100-150	96,9	78,0
150-200	99,2	82,5
200-250	96,8	77,7
< 250	97,5	74,1

c) les grains de grosseur moyenne (Tamis n° 150-250) flottent avec le plus de facilité, adhèrent le plus aisément aux bulles et consomment le moins de réactif.

2°) ETUDE GRANULOMETRIQUE.

Le meilleur mode de broyage consisterait donc à obtenir un produit compris entre les Tamis n° 100 et 250 avec le minimum de surfines. Ces surfines ont d'autant plus de tendance à se former que les grains de minerai sont de duretés différentes : les grains les plus friables enrobent alors rapidement les particules les plus dures en les protégeant.

Nous avons alors effectué, au cours de cette étude, différents broyages de courte durée entrecoupés de tamisages séparant les grains suffisamment fins des particules trop grosses qu'on renvoyait au broyeur. L'opération était faite dans un broyeur de laboratoire de 13,5 lit. en circuit aqueux, en présence de 4 boulets d'acier de 75 mm., avec une dilution (Poids de liquide / Poids de solide) de 0,4.

En agissant sur le nombre de fractionnements et sur la durée du broyage, il a été possible, ainsi qu'il ressort des résultats suivants, de réduire la proportion de surfines et d'accroître en même temps celle des grains flottables.

TABLEAU II

Mode de broyage	Tamis 100-150	Tamis 150-250	Tamis 250
1 broyage de 25 min.	6,8	21,5	71,7
3 — de 5 min.	25,2	20,1	54,7
8 — de 2 min.	30,6	20,8	48,6
20 — de 2 min.	35,5	18,3	46,2

On obtiendra donc les meilleures conditions de broyage en éliminant les grains au fur et à mesure de leur formation et en renvoyant au broyeur les particules insuffisamment réduites. C'est ce qui se passe lorsque l'on place un classificateur dans le circuit du broyeur.

Pour des raisons de commodité, on s'est contenté au laboratoire d'un broyage de 25 minutes, et il nous a paru intéressant de noter, dans ces conditions, la répartition de l'arsenic et du wolfram dans les différentes fractions obtenues après un tel traitement.

Le tableau suivant met en évidence, outre la prédominance des fines, la distribution de la lollingite et de la scheelite conformément à leurs duretés respectives (As_2Fe 5,5 — WO_4Ca 4,5) ; la première se concentre dans les plus gros grains, la seconde passe presque intégralement dans les fines (Fig. 1).

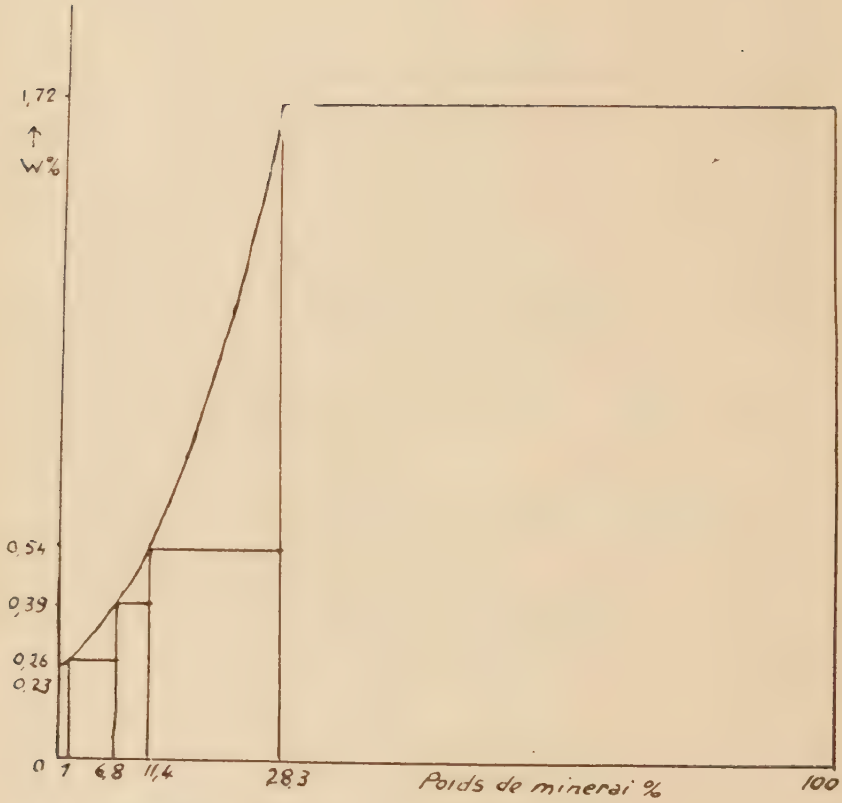


Fig. 1 Répartition granulométrique du W après un broyage de 25 minutes

TABLEAU III

Grosseur des grains	Poids %	As %	W %
> 60	0,5	69,0	non dosé
60 - 100	0,5	non dosé	0,23
100 - 150	5,8	—	0,26
150 - 200	4,6	—	0,39
200 - 250	16,9	—	0,54
< 250	71,7	29,2	1,72

VI. — APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.

Avant d'aborder l'examen des conditions de flottation de la lollingite, nous décrirons ci-dessous le mode général opératoire ainsi que l'appareillage utilisé :

1° — Concassage et broyage du minerai :

Le concassage a pour but de réduire, à l'aide d'un marteau, les morceaux de roche provenant de la mine, à une dimension de 10 à 15 mm. convenant pour l'alimentation du broyeur à boulets. Puis ces grains sont secoués dans un tamis n° 10 qui les nettoie en les séparant des poussières superficielles produites par le concassage.

Le minerai passe ensuite dans le broyeur à boulets de laboratoire, afin de libérer la scheelite de la lollingite. Ce broyage se fait dans l'eau, à une dilution de 0,4, en présence de 4 boulets de 75 m. pendant 25 minutes, sur une prise d'essai de 500 gr., la vitesse de rotation du broyeur étant de 36 tours par minute.

Le minerai broyé est alors tamisé à travers un tamis N° 100; on en recueille ainsi 99% qui sont soumis à la flottation.

2° — Flottation.

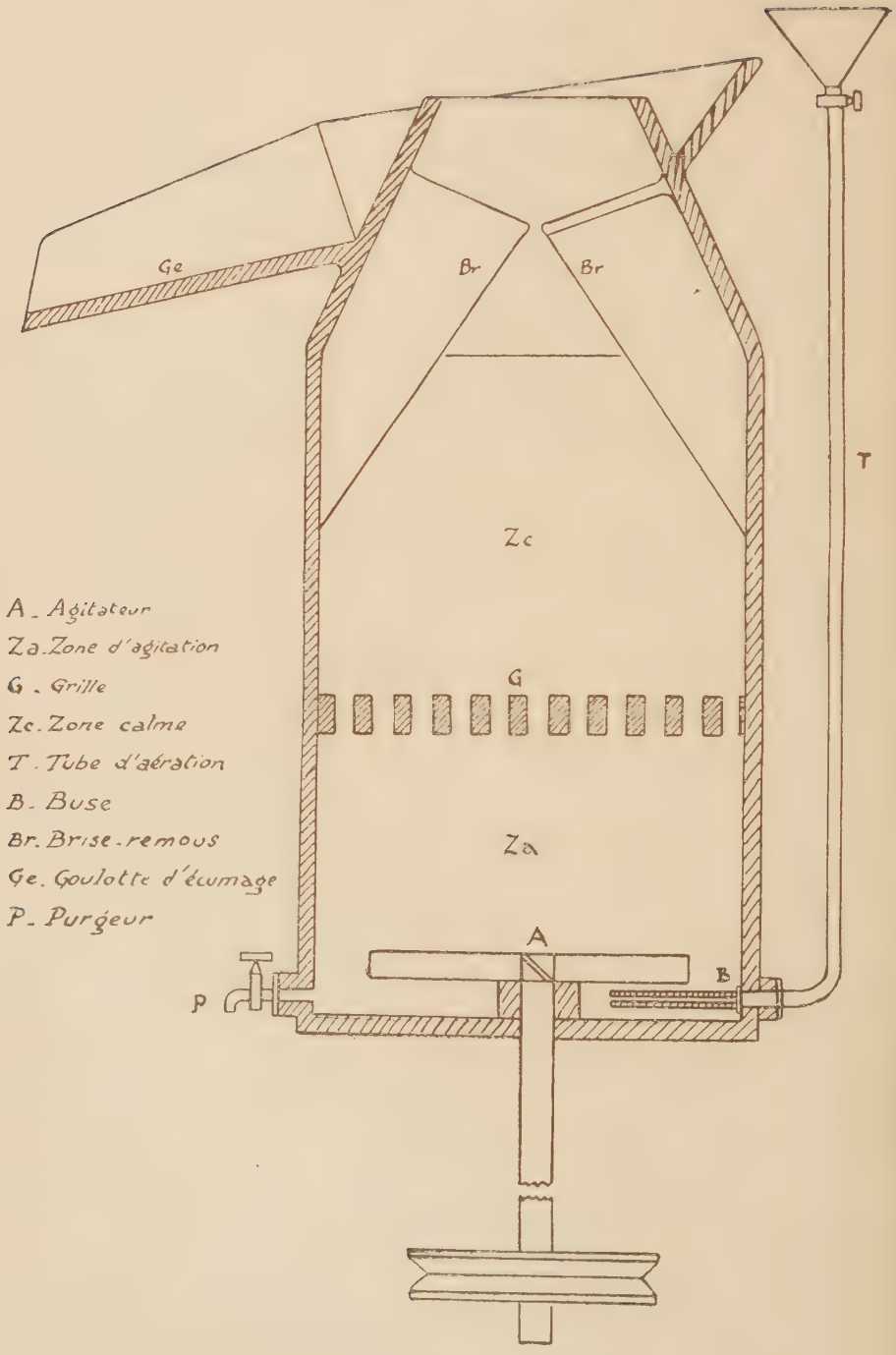
On a utilisé la machine de flottation « Minemet LI » (Fig. 2) de la Société « MINERAIS et METAUX », d'une capacité de 2,5 litres, munie d'un agitateur actionné par un moteur électrique tournant à une vitesse de 1350 tours/minute.

La pulpe venant du broyeur à boulets est introduite dans la machine de flottation, et sa dilution amenée à 10. Elle est conditionnée pendant 5 minutes, par simple agitation, le tuyau d'aération étant maintenu fermé. On ajoute ensuite les réactifs, ouvre l'admission d'air et recueille l'écume obtenue après un temps déterminé de conditionnement.

Un purgeur, à la base de la cellule, permet de faire des prélèvements en vue du contrôle de la marche de la flottation.

En fin d'opération, on recueille et filtre, d'une part le concentré écumé, d'autre part le résidu. Après séchage à l'étuve, on pèse et analyse ces produits pour As et W, déterminant ainsi les rendements d'extraction de l'opération.

Il convient de noter que nous nous sommes dispensés de faire précéder ces flottations d'un lavage et d'une filtration pour l'élimination des sels solubles généralement nuisibles; nous nous sommes assurés, en effet, que dans notre cas, cette précaution était superflue.



A. Agitateur
Za. Zone d'agitation
G. Grille
Zc. Zone calme
T. Tube d'aération
B. Buse
Br. Brise-remous
Ge. Goulotte d'écumage
P. Purgeur

Fig. 2. Machine de flottation de Laboratoire "MINEMET L1"

2° — Méthodes d'analyse utilisées.

a) Dosage de l'Arsenic :

Une prise d'essai de 1 g. de minerai pulvérisé et séché est attaqué au moyen de 20 cc. d'acide nitrique dont on élimine l'excès par évaporation en présence de quelques centimètres cubes d'acide sulfurique. On détruit les dernières traces d'acide nitrique par une nouvelle évaporation au bain-marie en présence de 100 cc. d'eau et de 2 g. de sulfate ferreux.

Le produit de l'attaque, repris par 10 cc. d'acide chlorhydrique fumant et additionné de 10 g. de sulfate ferreux est soumis à la distillation. On recueille le chlorure arsénieux et l'acide chlorhydrique, qui distillent en même temps, dans un condenseur contenant de l'eau.

On ajoute au distillat de l'ammoniaque jusqu'au moment où la liqueur est faiblement alcaline; on neutralise cette faible alcalinité par quelques gouttes d'HCl et on ajoute finalement un excès de bicarbonate de sodium. On introduit un peu d'empois d'amidon et, à l'aide d'une burette, on laisse couler, dans le liquide, de la solution titrée d'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

1 cc d'Iode $\frac{N}{10}$ correspond à 3,75 mg. d'Arsenic.

Cette méthode, applicable pour toutes les teneurs en Arsenic de l'échantillon à analyser, convient particulièrement pour le dosage de traces d'Arsenic.

b) Dosage du Wolfram.

1. — Gravimétriquement pour fortes teneurs :

Les méthodes généralement appliquées sont gravimétriques, et basées sur la précipitation de WO_3 insoluble en milieu acide fort. Mais une faible fraction du précipité reste à l'état colloïdal, ou forme des complexes avec les acides arsénique et silicique. D'autre part la forte résistance de la wolframite aux acides nécessite une longue attaque d'une durée de 8 heures. La méthode gravimétrique la plus rapide et la plus exacte consiste à précipiter l'acide wolframique en présence de réactifs organiques (cinchonine, benzidine, rhodamine B, acide tannique, antipyrine) après une fusion oxydante du minerai.

Méthode à la cinchonine.

Une prise d'essai de 2 g. de minerai très soigneusement porphyrisée est fondue dans un creuset de fer en présence de 7 à 8 g. de Na_2O_2. On reprend

par l'eau et transvase dans un ballon jaugé de 500 cc. On amène au volume, filtre sur sec et prélève 200 ou 400 cc. suivant importance de la teneur. On neutralise par HCl et on ajoute un excès de 1%. On verse 10 à 30 cc. de chlorhydrate de cinchonine, agite vigoureusement, et ajoute de la pâte à papier. On laisse ensuite déposer une nuit.

On filtre, lave alternativement avec de l'eau bouillante et une solution chaude de cinchonine de lavage, jusqu'à élimination des sels de soude. On sèche, calcine et pèse WO_3.

Il convient, pour les analyses précises, de vérifier la pureté du WO_3 obtenu, par fusion au bisulfate de potassium et reprise au carbonate d'ammonium. On filtre SiO_2, Al_2O_3, qu'on pèse et déduit du poids initial trouvé.

Solution de chlorhydrate de cinchonine :

5 g. de cinchonine
20 cc. d'HCl concentré
80 cc. d'eau.

Cinchonine de lavage : 25 cc. de la solution précédente.

30 cc. HCl concentré
1000 cc H_2O.

2. Colorimétriquement pour faibles teneurs (52) (53).

La longue durée des opérations nécessaires pour effectuer l'analyse gravimétrique du W est un désavantage qu'aggravent, pour les faibles teneurs, les risques d'erreurs imputables à la présence de fortes proportions d'ions étrangers.

Le dosage colorimétrique suivant permet d'obtenir en un temps minimum des résultats satisfaisants et confirmés par l'analyse gravimétrique.

Principe : Une solution de wolframate faiblement alcaline, additionnée de sulfocyanure de K et de chlorure stanneux donne, en milieu fortement acide, une teinte jaune pouvant être utilisée en colorimétrie. Il est possible de faire, d'après cette méthode, des dosages de 0,01 à 0,5 mg. de wolfram, avec une précision de 3 centièmes.

Mode opératoire :

1 g. de minerai séché, calciné, et très soigneusement porphyrisé est fondu dans un creuset de fer en présence de 5 à 7 g. de Na_2O_2. On reprend par 100 cc. d'eau chaude additionnée de quelques cc. d'alcool, et transvase dans

une fiole jaugée de 250 cc. On refroidit et amène au volume. On filtre sur sec et prélève dans un tube à essai, 1 à 10 cc. de solution claire, suivant importance de la teneur. On ajoute dans l'ordre :

9 à 0 cc d'eau pour compléter à 10 cc.

0,5 cc de NaOH à 25%

1 cc de SCNK à 25%

5 cc de solution de Cl_2Sn obtenue en dissolvant 20 g. de $Cl_2Sn.2H_2O$ dans 100 cc d'HCl concentré et 100 cc d'eau.

10 cc d'HCl concentré.

On prépare en même temps une série de 10 tubes témoins, dans les mêmes conditions, contenant 0,05 — 0,1 — 0,15... 0,50 mg de wolfram, à partir d'une solution titrée de wolframate d'ammonium à 0,05 g. de wolfram par litre.

On laisse la coloration se développer une nuit. On extrait ensuite la teinte jaune obtenue par une addition de 20 cc. d'éther, agite 30 secondes et examine au photocolorimètre la solution limpide surnageante.

Nous nous sommes servis, pour cette étude, du photocolorimètre KLETT-SUMMERSON.

Etude de la réaction colorée.

a) **pH** : la quantité n de soude à 25% à ajouter à (10,5 — n) cc de solution à étudier peut varier de 0,1 à 4 cc, correspondant à une alcalinité comprise entre 0,05 et 2,5 N.

b) **Réactifs** : La solution de chlorure stanneux s'altérant rapidement, malgré l'addition d'étain métallique, on n'utilisera que des réactifs préparés au plus tard 3 jours avant les lectures. D'ailleurs toute cause d'erreur provenant de la pureté et de la vieillesse des réactifs est évitée en utilisant, non une courbe d'étalonnage préétablie, mais une gamme d'étalons préparés dans les mêmes conditions que les solutions étudiées.

c) **Vitesse d'introduction des réactifs :**

Elle n'exerce pas d'influence et permet de traiter en série une cinquantaine de tubes, à condition d'introduire les réactifs dans l'ordre indiqué.

d) **Influence du temps :**

Le temps de contact optimum entre les réactifs et le wolframate alcalin a une influence capitale. Alors que pour des teneurs en wolfram allant de 0 à 0,1 mg l'intensité maxima de teinte est atteinte au bout de 90 minutes, elle

exige, pour les teneurs plus élevées de 0,1 à 0,5 mg un temps de contact croissant jusqu'à 12 heures. D'autre part, la teinte reste ensuite constante pendant 2 ou 3 jours, de sorte qu'une lecture quelconque pourra toujours être effectuée au lendemain de la mise en contact des réactifs.

e) **Vérification de la loi de LAMBERT-BEER :**

La loi de Lambert-Beer se vérifie jusqu'à des teneurs de 0,5 de wolfram. Cependant la courbe obtenue est très légèrement curviligne ; au-delà de 0,5 mg. de wolfram la teinte vire du jaune au vert.

f) **Influence du Molybdène et de l'Arsenic.**

Le Molybdène produit un virage analogue au jaune de wolfram. Mais la quantité apparente de WO_3 due à la présence de 1 mg. de MoO_3 n'est que de 0,02 mg. Cette erreur est tout à fait négligeable quand la solution finale ne contient que des quantités de Mo inférieures à 1 mg.

Par contre l'Arsenic, même à l'état de traces, produit une opalescence brunâtre (due à une précipitation d'As métallique en présence de Cl_2Sn) faussant complètement les lectures. La filtration du précipité n'est pas toujours parfaite et la solution limpide obtenue (qui d'ailleurs se trouble de nouveau après quelques minutes) donne des lectures entachées d'erreurs pouvant atteindre, pour les faibles teneurs en wolfram 200%.

Afin d'éviter les longues opérations de désagrégation du minerai par attaque acide, aléatoires en présence de wolframite, nous avons pu éliminer totalement l'influence de l'Arsenic, d'abord en calcinant l'échantillon de minerai, traité par la suite par fusion alcaline, ensuite en extrayant à l'éther la coloration jaune développée par le sulfocyanure de wolfram. Les résultats obtenus dans ces conditions sont constants, reproductibles, et confirmés par l'analyse gravimétrique.

VII. — FLOTTATION DE LA LOLLINGITE

La lollingite, ainsi que nous l'avons déjà noté, est justiciable du traitement des minerais sulfurés. Les sulfures flottant naturellement le mieux, la flottation des arséniures précédera donc celle des wolframates de séparation plus délicate.

1°) ESSAIS D'ORIENTATION - CHOIX DES REACTIFS.

Les premiers essais ont été effectués sur pulpe alcalinisée par 1000/2000 g/t. de CaO ou de CO_3Na_2 en présence des réactifs suivants :

Moussant : Nous avons pu obtenir, avec 100 g/t d'**huile de pin** (Dertol 90 de la Société des Dérivés Terpéniques et Résiniques à Dax) la formation d'une écume stable ainsi qu'une très bonne dispersion des bulles d'air dans la pulpe.

Collecteur : En vue de charger au maximum de grains de lollingite l'écume qui sort de la cellule de flottation, nous avons étudié l'influence de divers collecteurs. L'éthylxanthate de potassium (Société « MINERAIS et METAUX ») donne des bulles petites et inconsistantes. Des résultats, tout aussi médiocres, sont obtenus en ajoutant de l'Aérofloat 31 à l'éthylxanthate. Nous avons conclu à une mauvaise flottabilité naturelle de la lollingite et avons cherché à utiliser un xanthate supérieur. Après des essais sans résultat, effectués avec un échantillon d'amylxanthate de sodium (fourni par le Laboratoire de Recherches de Salindres de la Cie ALAIS, FROGES et CAMARGUE), nous avons réussi à obtenir, avec 1500 à 3000 g/T **d'amylxanthate de potassium** de la Société « MINERAIS et METAUX », une écume très chargée en lollingite d'une grande pureté et d'un bel éclat métallique. Nous avons par la suite conservé ce réactif qui réunit les avantages suivants :

— Pouvoir collecteur sélectif pour lollingite, à l'exclusion des wolframates et de la gangue,

— Grande solubilité dans l'eau,

— Action rapide : 5 min. de conditionnement.

Cependant, les rendements d'extraction étaient relativement faibles, variant de 65 à 70% ainsi que le montre le tableau suivant :

TABLEAU IV.

	Poids o/oo	As %	W %	Rendt extrc.
Original	1000	25,7	2,23	100
Concentré As	328	52,4	0,32	67,2
Résidu	672	12,5	3,17	32,8

Il reste encore dans le résidu une proportion très importante de lollingite. Celle-ci risque, au cours de la flottation ultérieure des wolframates, d'abaisser considérablement et irrémédiablement la richesse en wolfram du concentré obtenu, qui arrive à titrer dans ces conditions, 30% d'As.

Or, un tel produit est pénalisé pour une teneur en As supérieure à 0,5%. Il faut donc considérer comme seul exploitable un rendement d'extraction de plus de 95%.

Nous avons alors poursuivi nos recherches par une étude systématique des facteurs physiques et chimiques qui conditionnent toute flottation, en particulier celle du pH.

2°) — INFLUENCE du pH.

En faisant varier le pH entre de grandes limites, il nous a été possible de mettre en évidence l'influence prédominante de ce facteur, d'une part sur le comportement des réactifs moussant et collecteur, d'autre part sur les quantités de lollingite extraite et de scheelite entraînée.

Nous avons expérimenté successivement 6 zônes de pH comprises entre 5-6 et 13-14; ces valeurs étaient obtenues par additions à la pulpe de quantités mesurées d'acide sulfurique ou de fleur de chaux. Les conditions opératoires ont été constamment identiques :

— dilution de la machine : 1 1

— finesse des grains 100% < Tamis n° 100

— temps de conditionnement : 5 minutes

— température : début 18-20°
fin 29-31°

A chaque pH, nous avons recueilli des concentrés plus ou moins riches. Mais d'un façon générale, il a été possible de constater que les pH alcalins ou neutres ne conviennent pas à la flottation des arséniures. Les bulles, en

particulier, sont très peu chargées et l'épaisseur de la mousse si faible que l'écumage, très délicat, ressemblait plutôt à un laborieux « grattage » de la surface en dépit d'additions importantes de réactifs. D'autre part, chaque opération durait près de 2 H.

Par contre, dès que le pH descendait au-dessous de 6, nous avons obtenu presque sans transition et en moins de 30 minutes d'écumage, une récupération quasi intégrale de la lollingite (98,9%) sous forme de bulles très grosses extrêmement stables et d'un bel éclat gris argenté correspondant à une haute pureté. Ces observations s'accordent d'ailleurs avec une note de Petersen (11) P. 253, selon laquelle la récupération des minéraux ferreux arsénicaux s'effectue en milieu acide.

Les produits obtenus aux différentes zônes de pH ont été analysés. Les résultats recueillis reproduits dans le tableau suivant, montrent que la pureté du concentré ainsi que le rendement d'extraction varient régulièrement en sens inverse du pH (Fig. 3).

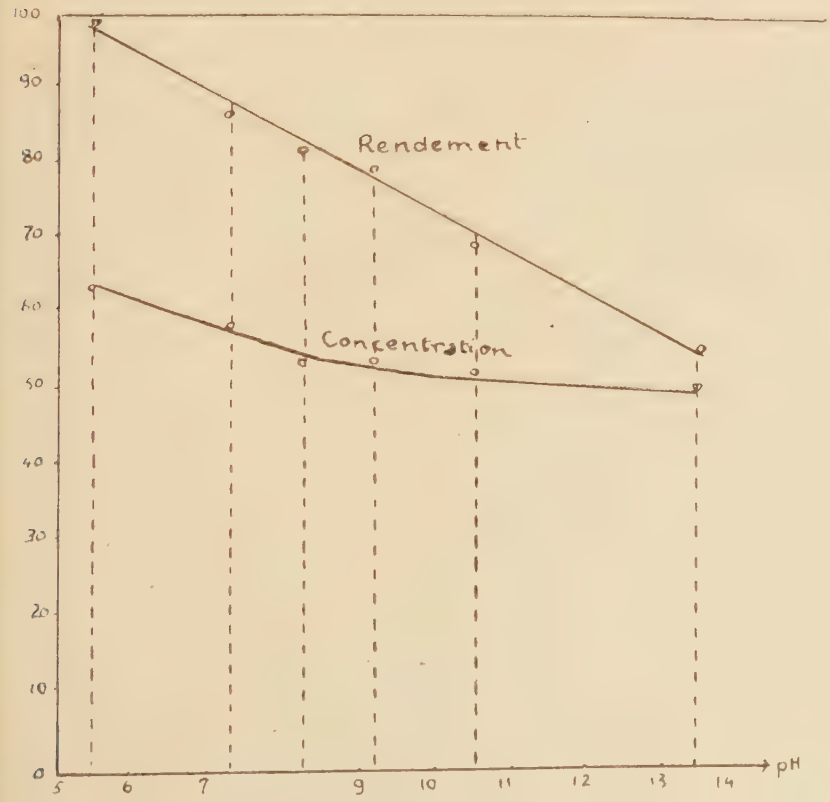


Fig3. Flottation de Löllingite
Influence du pH

TABLEAU V.

pH	13-14	10-11	9-9,5	8-8,5	7,5-8	5-6
As %	51,0	52,4	53,1	53,1	58,0	63,5
Rendt. d'extraction ...	55,6	67,2	70,3	81,0	85,5	98,9

Il convient, en outre, de noter les proportions très importantes de wolframates entraînées avec les concentrés de lollingite en pH alcalin ou neutre. La séparation fractionnaire du concentré d'arsenic montre que cet entraînement est imputable en majeure partie aux écumes de queue. C'est ce qui ressort, en effet, du tableau suivant, qui met également en évidence, l'efficacité de la séparation en milieu acide.

TABLEAU VI.

Produits	pH 10-11		pH 9-9,5		pH 8-8,5		pH 5-6	
	As %	W %	As %	W %	As %	W %	As %	W %
Concentré 1	52,4	0,32	53,1	0	50,3	0	68,7	0
Concentré 2	34,2	2,86	17,0	3,86	30,1	0,57	64,3	0
Concentré 3	15,7	6,06	13,7	7,43	18,9	2,45	44,2	0,22

3) MINERAI SUPERFICIELLEMENT OXYDE — PROCEDE PAR SULFURATION.

Les conclusions précédentes ne s'appliquent qu'à des produits fraîchement broyés. Les minerais partiellement oxydés à l'origine ou ayant subi, après broyage, une oxydation prolongée à l'air, ne se comportent pas de la même façon.

La lollingite flotte en bulles chargées, au début, mais bientôt l'écume devient stérile tandis qu'une proportion importante de lollingite reste encore dans la pulpe.

Nous avons alors « sulfuré » l'oxyde superficiel par une addition de 1000 à 1500 g t de Na_2S suivie d'une addition d'acide sulfurique et d'amylxanthate de potassium. Un conditionnement de 5 min. tube d'aération fermé a été suffisant pour récupérer la presque totalité de lollingite résiduaire (96% de rendement global).

Par la suite, ce procédé s'est toujours montré efficace pour assurer le comportement uniforme de la lollingite comprenant des surfaces oxydées et non oxydées.

4°) DESCRIPTION D'UNE OPERATION DE FLOTTATION POUR LOLLINGITE.

Les caractéristiques générales d'une opération de flottation pour lollingite ont pu alors être établies de la façon suivante :

— Poids de l'échantillon : 500 g.

— Concassage à l'aide d'un marteau suivi d'un grossier tamisage (Tamis n° 10).

— Broyage de 25 min., à une dilution de 0,4 suivi de tamisage (Tamis n° 100) sous l'eau.

— Alimentation de la machine.
Dilution : 11.

Addition de réactifs — (Grammes/Tonne).

TABLEAU VII.

Produits obtenus	Huile de pin	Amyloxanthate	SO_4H_2	Na_2S	Temps de conditionnement	Durée d'écumage (min)
Concentré 1	20	200	2.400		5	5
Concentré 2		100	300			5
Concentré 3		100	300	1000		7
Concentré 4		100	300	1000		10

Il est à signaler que l'addition de sulfure de sodium n'est nécessitée que par l'existence de grains oxydés, ce qui n'est généralement pas le cas de roches fraîchement broyées.

D'autre part, l'addition d'acide sulfurique en cours d'opération répond au besoin de rectifier constamment le pH qui doit être maintenu au-dessous de 6 pendant toute la durée de l'opération.

L'épaisseur de la couche d'écume (4 à 8 cm) permet une extraction sans difficultés de bulles bien chargées pendant toute la durée de la flottation. La fin de l'opération se manifeste assez nettement par la disparition

de cette écume qui devient une mince pellicule grisâtre, transparente par endroits, où se détache la gangue. Un prélèvement de la pulpe par le purgeur permet d'évaluer par simple batée le rendement d'extraction de la lollingite.

Le concentré recueilli est filtré, séché et soumis aux analyses.

Le tableau suivant reproduit les résultats obtenus à l'issue d'une opération comprenant quatre fractionnements du concentré de lollingite. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la teneur en As % extrait et W %entraîné.

TABLEAU VIII.

Produits obtenus	Poids o/oo	As %	W %	Rendement As		Entraînement W
Original	1000	17,7	2,69	100		100
Conc. 1	149	68,7	0,08	57,8	98,9	1,2
Conc. 2	75	64,3	0,04	27,3		
Conc. 3	22,3	44,2	0,22	5,7		
Conc. 4	29,2	49,3	0,23	8,1		1,5
Résidu	724,3	0,27	3,46	1,1		97,3

5°) — COMPOSITION DU CONCENTRE OBTENU.

L'analyse totale d'un concentré de lollingite a donné les résultats suivants :

	%	
As	61,2	85,67
Fe	22,5	
S	1,97	
WO_3	0,44	
SiO_2	3,37	
Al_2O_3	9,07	
CaO	1,44	

6°) — CONCLUSIONS.

Des opérations ultérieures nombreuses nous ont permis de reproduire sensiblement ces résultats, qui nous permettent de conclure que :

1°) la lollingite est flottable avec un rendement de 96 à 99%.

2°) le concentré obtenu atteint une pureté de 85 à 90%.

3°) l'entraînement du wolfram porte sur 1 à 3% seulement du wolfram total.

VIII — FLOTTATION POUR SCHEELITE ET WOLFRAMITE.

Après l'élimination de la lollingite, on obtient un produit à 3-5% de W et 0,2 - 0,7% d'As à partir duquel il reste à flotter la scheelite et la wolframite en un concentré à plus de 60% de WO_3 (soit 47,7% de W minimum).

1°) ESSAIS D'ORIENTATION A L'OLEATE DE SOUDE.

En utilisant l'oléate de soude à 1%, réactif collecteur usuel de flottation des minerais oxydés, nous avons effectué de nombreux essais d'orientation qui nous ont permis de fixer le choix du pH et d'un réactif dépresseur de gangue.

a) **Choix du pH** — Le choix du pH a été fixé sans difficulté à 8-8,5. Un milieu plus acide détruit l'écume tandis qu'en pH supérieur à 9 la mousse déborde abondamment de la machine et entraîne essentiellement des grenats.

b) **Réactif dépresseur de gangue** — Cependant, même en pH 8-8,5, le concentré de W recueilli est toujours souillé d'une quantité considérable de gangue. Nous avons cherché à la « déprimer » par une addition de silicate de soude. En s'adsorbant préférentiellement sur la surface des particules de silicates dont est constituée cette gangue, les ions silice forment avec elle des composés plus ou moins insolubles, facilement mouillables par l'eau, et n'adhérant plus aux bulles d'air de l'écume. Mais la richesse du concentré de W extrait était encore très faible (10-15% de W).

c) **Réactif activant** — Nous avons également essayé d'augmenter l'aptitude de la scheelite à la flottation par une addition de sulfate de cuivre. Ce réactif possède des propriétés activantes qui augmentent l'action du collecteur utilisé; mais il présente l'inconvénient de charger les bulles, non seulement de wolframates mais également de grenats, et dans une très forte proportion en dépit d'une addition importante de silicate de soude. Son emploi a donc été rejeté.

d) **Conclusion** — Ces essais d'orientation à l'oléate de soude nous ont permis de fixer le choix du pH à 8-8,5 et d'un réacteur dépresseur au silicate de soude. Mais les résultats, dans les meilleures conditions, ne sont pas suffisants. Le titre en W du concentré qui n'atteint jamais la teneur marchande de 47,7% de W, s'appauvrit au fur et à mesure que, pour élever le rendement d'extraction, on prolonge la durée d'écumage, ainsi que le montre le tableau suivant (Fig. 4).

TABLEAU IX.

W %	Rendement
29,8	24,0
24,9	59,5
18,1	66,0
13,45	75,0
11,75	85,0

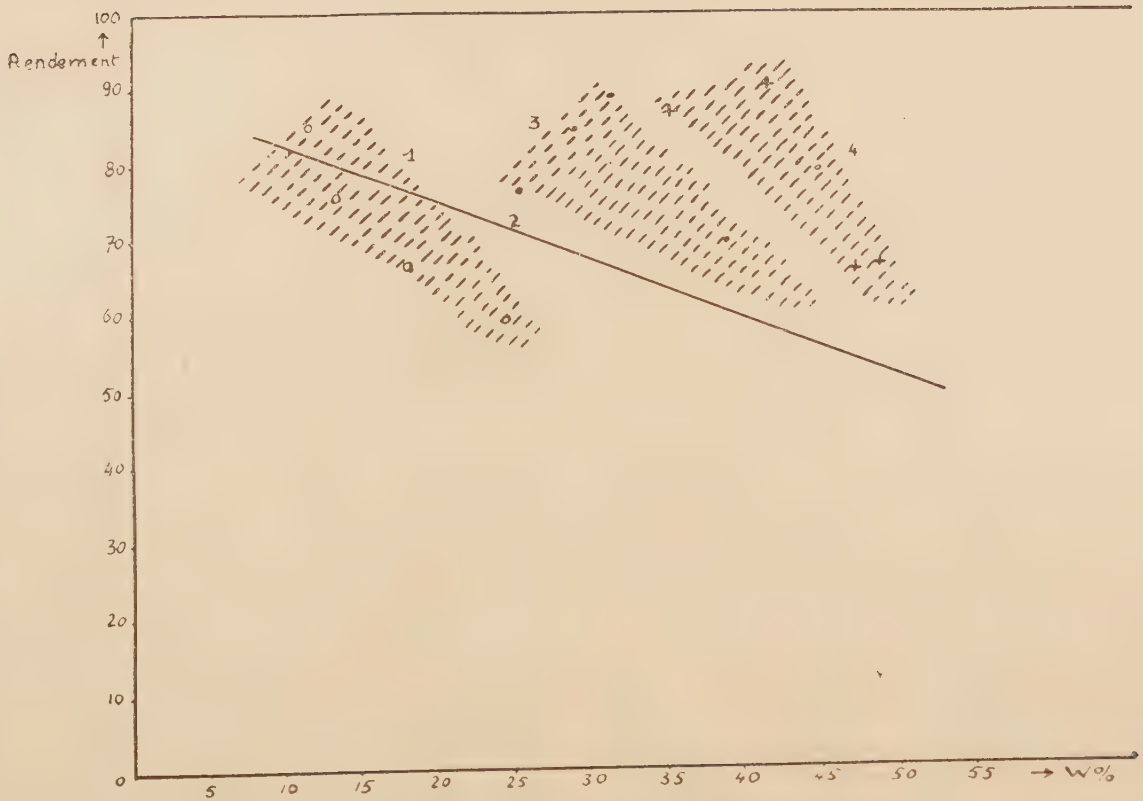


Fig. 4. Extraction de Scheelite par
1. Oléate de Na
2. Batée
3. Réactif 708
4. Acide Oléique

2°) TRAITEMENT GRAVIMETRIQUE.

Nous avons essayé d'améliorer ce procédé à l'oléate de soude par traitement gravimétrique comportant :

— un enrichissement du concentré obtenu.

— une récupération du wolfram résiduaire.

La densité élevée des wolframates (5,9-6) d'une part, et celle beaucoup plus faible des grenats (3,4 - 4,3), d'autre part, rendaient l'enrichissement du concentré de W justifiable d'un traitement par batée. Mais l'extrême finesse des grains de scheelite imputable à leur grande friabilité, a conduit à des résultats très défectueux.

Bien que le concentré de flottation ait pu être, au cours de nos essais d'enrichissement par gravité, porté à 73% de WO_3, le rendement d'extraction n'atteint que 40 à 50% du W flotté, et le W non flotté n'est pas récupérable.

Il est donc préférable de chercher à obtenir par flottation directe un concentré marchand grâce à un réactif collecteur de W mieux approprié.

3°) EMULSIFIANTS ET SAVONS DIVERS.

Le groupe le plus important de collecteurs pour minerais oxydés étant représenté par celui d'acides gras supérieurs et de leurs savons, en raison de leurs propriétés écumantes, nous avons expérimenté :

— des savons divers : huiles de ricin, de poisson, d'acides du liège, de cires végétales,

— des émulsifiants : alcools polyvinyliques, nekal, sandopane, sulfochlorures aliphatiques, paraffines oxydées, amides grasses sulfonées.

Tous ces réactifs se sont comportés comme d'excellents moussants, mais ils ne possèdent pas de propriétés collectrices.

4°) REACTIF 708 DE LA CYANAMID COMPANY.

Il convient de mentionner les résultats intéressants que l'on a pu obtenir avec le réactif 708 de la CYANAMID Co., acide gras d'origine végétale, utilisé sous forme de savon dilué à 5%; ses propriétés collectrices et écumantes le désignent spécialement pour la flottation de la scheelite et de la wolframite. Ainsi que le montrent les chiffres suivants (Fig. 4.), on arrive à recueillir, pour un rendement de 85%, un concentré de W à 29% de W (au lieu de 11,75% obtenu avec l'oléate de soude).

TABLEAU X.

W %	Rendement
25,6	76,8
29,3	84,5
31,9	88,2
33,1	79,8
39,3	69,7
45,5	78,5

Cependant, on n'arrive pas encore à atteindre la teneur minima de 47,7% de W désirée. Par ailleurs, les quantités de réactif mises en œuvre sont extrêmement élevées .

- SiO_3Na_2 : 20.000 g/t.
- Réactif 708 : 40.000 g/t.

5°) ACIDE OLEIQUE.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'acide oléique.

En opérant a un pH de 8,0 ± 0,5, il nous a été possible de recueillir une écume abondante fortement chargée de wolframates, avec un entraînement de gangue presque nul. Les résultats obtenus ont été les suivants (Fig. 4.)

TABLEAU XI.

W %	Rendement
35,8	86,5
42,2	90,2
47,8	65,5
49,2	65,9

A un rendement de 85% correspond un concentré à 36% de W, donc bien supérieur aux concentrés recueillis avec les autres réactifs; les quantités de réactifs utilisées ne s'élèvent qu'à :

- 3.000 g/t. de SiO_3Na_2.
- 1.000 g/t. d'acide oléique.

D'autre part, l'acide oléique, contrairement à tous les réactifs précédents, permet d'obtenir un concentré marchand à condition de ne recueillir que les écumes de tête (49,2% de W avec un rendement de 65,9%).

Il a dès lors été possible de réaliser, grâce à des recyclages que nous allons décrire, un schéma de traitement définitif aboutissant à un concentré à plus de 60% de WO_3 et un rendement de 85 à 90%.

6°) DESCRIPTION D'UNE OPERATION DE FLOTTATION DE WOLFRAMATE.

Partant du résidu de flottation de lollingite à 5% de W, on conditionne pendant 5 minutes la pulpe, de dilution 11, à l'aide des réactifs suivants (g/t.).

Huile de pin : 5
Silicate de soude : 3.000
Acide oléique : 1.000

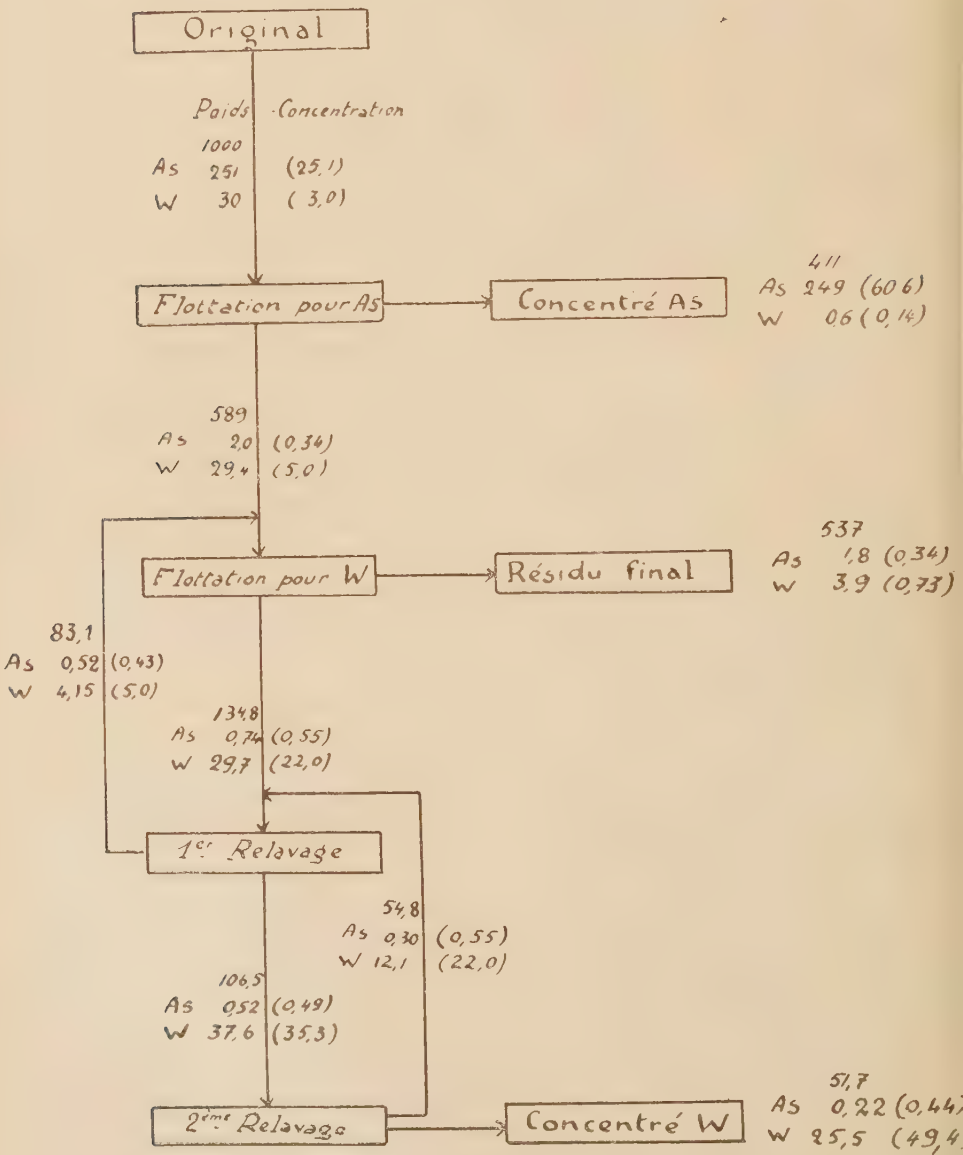
L'addition de silicate de soude ayant élevé le pH, on le rectifie à 8,0 $\pm$ 0,5 à l'aide d'acide sulfurique à 5%. Puis on ouvre l'admission d'air et on recueille une écume composée de grains blancs (scheelite) et noirs (wolframites). Au bout d'un certain temps, les bulles se chargent de grenats entraînés avec les wolframates. On poursuit l'extraction jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus de scheelite dans un examen à la batée sur une prise d'essai au purgeur.

Le résidu final titre alors 0,5% environ de W.

Le concentré recueilli, titrant 20 à 25% de W, est soumis à un premier relavage en présence de 200-300 g/t. de SiO_3Na_2, donnant ainsi un deuxième concentré de wolfram à 35% et un mixte à 5% de wolfram. Tandis que ce mixte retourne avec le produit initial de même teneur, le deuxième concentré de W est à nouveau relavé en présence de 100-200 g/t. de SiO_3Na_2. On recueille un concentré final à 40% de wolfram et un deuxième mixte à 20,25% de wolfram qu'on recycle avec le premier concentré de même teneur.

Ces diverses opérations se résument dans le schéma suivant, résultat moyen d'une série de 15 opérations générales de flottation effectuées à partir de 1000 g. de minerai.

VII. SCHEMA DE TRAITEMENT



8°) COMPOSITION DU CONCENTRE DE W FINAL.

Le concentré de W de 2ème relavage possède la composition chimique suivante :

WO_3	62,4
Fe	4,85
MnO	1,05
As	0,44
S	0,40
CaO	19,6
SiO_2	2,83
Al_2O_3	7,07
MgO	1,98

Les teneurs respectives de S et d'As sont inférieures aux maxima tolérés (1% pour S et 0,5% pour As). Le produit ainsi obtenu, titrant plus de 60% de WO_3 est donc finalement marchand.

9°) WOLFRAM RESIDUAIRE.

Cependant au cours de ces opérations, nous n'avons pas pu éviter une perte en W dans les stériles. Attribuant l'origine de la non flottabilité de ce W à l'extrême finesse des grains de wolframates, nous avons effectué une analyse granulométrique de ce résidu final et avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU XII.

Grosseur des grains (Tamis n°)	Poids %	W %	$\frac{\text{W contenu}}{\text{W total}}$
> 200	0,8	traces	traces
200-250	13,9	0,57	7
< 250	85,9	1,3	93

La forte proportion des grains passant au Tamis n° 250 montre que nous sommes en présence d'abondantes surfines dans lesquelles nous retrouvons la quasi-totalité du W non flotté. D'ailleurs, nous avons noté, au début de cette étude (page 18 : influence de la grosseur des grains) que les surfines théoriquement flottables ne peuvent plus être sélectivement séparées.

En effet, en opérant sur un produit exempt de surfines par concentration sur tables à secousses suivie de tamisage au tamis 100, nous avons obtenu les résultats suivants, où le résidu ne titre que 0,22% de W.

TABLEAU XIII.

Produits	Poids o/oo	W %	Rendement	
Original	1000	8,85	100	
Concentré As	500	0,75	4,2	
Concentré W	173,3	45,4	88,9	95,0
Mixte	60,3	9,1	6,1	
Résidu	266,4	0,22	0,8	

Il est donc permis de penser que l'emploi d'un broyeur classificateur permettra d'améliorer sensiblement à l'échelle industrielle les rendements d'extraction du W.

10°) CONCLUSION.

Les résultats qui précèdent permettent de conclure qu'il serait possible de flotter le W en présence d'acide oléique en un concentré directement marchand. Le rendement d'extraction pourrait atteindre, sur des produits calibrés, 95% du W total, mais nous estimons qu'en marche industrielle, on devra se contenter de 85 à 90%.

IX. — CONCLUSION GENERALE.

Le minerai de Béléliéta peut se prêter à un traitement par flottations différentielles, en vue de l'extraction de l'arsenic et du wolfram.

Après un broyage au cours duquel on tachera de réduire au maximum la proportion des surfines toujours nuisibles, on commencera par extraire sans difficulté, en pH acide, la presque totalité de la lollingite dont on flottera les dernières traces grâce à une addition légère de sulfure de sodium.

La flottation de la scheelite, plus délicate, exige essentiellement un contrôle rigoureux du pH. On extrait d'abord la presque totalité des wolframates qui seront ensuite convenablement enrichis au cours de deux relavages successifs.

Le résidu final renfermera d'autant moins de W que le broyage aura évité les surfines. Il n'est pas exclu de penser que ce W résiduaire pourra être récupéré par un traitement sur table à secousses. Dans ces conditions, le rendement global des opérations d'extraction pourra atteindre les chiffres de 99% pour la lollingite et 95% pour la scheelite et la wolframite.

Les impuretés des produits extraits étant tout à fait négligeables, il est permis d'envisager un traitement de transformation de l'arséniure de fer en un produit commercial, tandis que le concentré de wolfram est directement marchand.

X. — BIBLIOGRAPHIE.

1. — K. C. LI et CHUNG YU WANG : « TUNGSTEN ». (Reinhold Publishing Corporation).
Bibliographie très complète jusqu'en 1945.

2. — BURDICK E.H. « BENEFICIATION OF SCHEELITE ORES BY GRAVITY CONCENTRATION » Tech. Pub. N° 1534. Am. Inst. Min. Met. Eng. « Mining Technology (Novembre 1942).

3 — J. BOYER : « LA RUEE VERS LE TUNGTENE AU PORTUGAL ». LA NATURE N° 3.125 — 1946.

4. — MICHELL F.B. — The dressing of Tungsten Minerals — Mine and Quarry Eng. 13,204-10, 1947.

5. — PRODUCTION DU TUNGTENE AU DEPOT UNIQUE DE GLOCONDA. — Traitement Chimique.
JOHN R. HULT, ENG. et MINING JOURNAL, AOUT 1945.

6 - GLEMBOTSKU V.A. « METHOD OF ORE TESTING BY MAGNETIC SEPARATION ». Tsvetnye metal, N° 8,44-6 (1939).

7 — ANON « MAGNETIC SEPARATION », Starns Magnetic Mfg. Co. Milwaukee, Wis, Bull 80 and 101 (1941).

8. — SKEWES, E., « Magnetic Separation of Tin and Wolfram at Gunis-Lake Clitters, Cornwall » Eng. Min. J. 76, 424 (1903).

9 WAGENEN, H.R. Von « CONCENTRATION OF COLORADO TUNGSTEN ORES » Bull. Colo, School Mines, 3.138 (1906).

10. — WOOD H. W. « NOTES ON THE MAGNETIC SEPARATION OF TUNGSTEN MINERALS » Proc. Colo. Sci. Soc. 9, 154-8 (1909) Min. World 30, 968, 1908.

11. — PETERSEN. « LA FLOTTATION » (DUNOD 1938).
Bibliographie très complète jusqu'en 1935.

12. — HAVRE H. « CONCENTRATION DES MINERAIS PAR FLOTTATION » 1938 — (Librairie BERANGER).

13. — TAGGART A. F. « Handbook of Mineral Dressing » p. (2) 243-250, John Wiley et Sons N.Y.

14. — TESTUT M. R. « L'ENRICHISSEMENT DES MINERAIS PAR FLOTTATION ». Ann. Min. et Carb. MAI-JUIN 1945.

15. — PARMELEE, H. C. « The Problems of Tungsten Ores » Met. Chem. Eng. 9, 341-343 (July 1911) 409-411 (Aug. 1911) Can. Min. J. 32, 458 (1911).

16. — ACKERMAN, E. «The CONCENTRATION OF TUNGSTEN ORES», J. MINES AND MET., 1, 162-163 (1913).

17. — GUDGEON C. W. « SCHEELITE MINING IN NEW ZEALAND » Australian Min. Standard, 50, 409 (1914).

18. — BECKET F. M. « METHOD OF TREATING TUNGSTEN ORES » U/S. Pat. 1, 153, 594 (1915).

19. — SAVAGE F.A. « MINING AND CONCENTRATION TUNGSTEN ORE IN BOLIVIA » Compressed Air Mag, 21, 7877 (1915).

20. — FLECK, H. « CONCENTRATION OF TUNGSTEN ORE » Min. Sci. Press, 112, 156 (1916).

21. — SCOTT, W. A. « CONCENTRATING TUNGSTEN ORES, BOULDER COUNTY COLORADO » Min. Eng. World, (Chicago). 45, 697, 701 (Oct. 21, 1916).

22. — MATIGNON, Camille « LE TUNGSTENE » Chimie et Industrie, 3. No. 3 72 T.-75 T Mars 1920).

23. — LAVERS H. « NOTES OF TUNGSTEN WITH PARTICULAR REFERENCE TO KING ISLAND SCHEELITE TREATMENT AND ASSAYS OF LOW GRADE MATERIAL » Proc. Aust. Inst. Min. Met. No. 43-101-52 (1921).

24. — VANDENBURG W. O. « METHODS AND COSTS OF CONCENTRATING SCHEELITE ORE AT THE SILVER DYKE MILL » Mineral County, Nevada U.S. BUREAU OF MINES INF. CIR. 6604 (APRIL 1932).

25. — CLEMMER J. B. et O'MEARA R. G. « FLOTTATION AND DEPRESSION OF NONSULPHIDES : Fluoris-par, Barite, Apatite and Tungsten Minerals » U.S. Bureau Of Mines, Rept. Of Invest. 3239 (June 1934).

26. — DUSCHAK L. H. « FLOTTATION DE LA SCHEELITE » (Min. Metallurgy 13, 162, 1932).

27. — COGHILL, W. H. ET CLEMMER J. B. « SOAP FLOTTATION OF THE NONSULPHIDES TRANS »,Am. Inst. Min. Met. Eng. 112,459 (1934).

28. — WINCKLER M. « EIN BETRAG ZUR FLOTATION VON ZINNSTEIN AND WOLFRAMIT » METALL UN ERZ, 181-183 (MAY 1935).

29. — GORODESTSK II, M.I. « THE FLOTTATION OF SCHEELITE » GORNO-OBOGATITEL ZHUR No 4, 37-38 (1937).

30. — HOPE G. « SCHEELITE MINING IN NEW ZEALAND » Chem. Eng. Min. Rev. 13-15 (OCT. 14 - 1937).

31. — GULYAYER S. « FLOTTATION OF SCHEELITE CONCENTRATE OF TUIMSK FACTORY » TSVETNYE METAL N° 8, 37 (1938).

32. — LEAVER E.S. AND ROYER M.B. « FLOTTATION FOR RECOVERY OF SCHEELITE FROM SLIMED MATERIAL » U.S. BUREAU OF MINES TECHNICAL PAPER 585 (1938).

33. — ROSOV, B.I. AND MIASNIKOVA G.A. « FLOTATION OF SCHEELITE FROM ORES OF TYRNYANS DEPOSITS » TSVETNYE METAL N° 4, 33-41 (1940).

34. — ANON. « LATEST PRATICE IN SCHEELITE RECOVERY (GRAVITY TABLE AND FLOTATION) » Chem. Eng. Min. Rev. (MELBOURNE) 32, 238-& (March 11 1940).

35. — ANON. « AMERICAN PRATICE IN SCHEELITE CONCENTRATION; GRAVITY AND FLOTATION FAVOURED » Chem. Eng. & Min. Review, Melbourne 34, 117-119 (JANUARY, 1942).

36. — Mc. LAREN, D.C. « THE BENEFICIATION OF CANADIAN TUNGSTEN ORES » Min. Mag. Lond. 299-308 (Dec, 1942) (Min. J. LONDON 338-339 JULY 10 th. 1943).

37. — BLACKSHAW John « THE RECOVERY OF SCHEELITE CONCENTRATE AT HOLLINGER TUNGSTEN MILL » Trans. Can. Quat Min. Met. (46-226-56) (Can. Min. Met. Bull. N° 375) (1943).

38. — CUMMINGS J.M. « BENEFICIATION OF SOME BRITISH COLUMBIA TUNGSTEN ORES » CANADIAN MIN. MET. BULL 47-49 (FEV. 1943).

39. — DENNIS W.H. « TUNGSTEN (GRAVITY METHODS, FLOTATION) » Mine Quarry Engineering, 8, 81-82 (April, 1943).

40. — Mc. LAREN. D.C. « NOTES ON THE TREATEMENT OF SLIMED TUNGSTEN ORES MINING » MAG. LOND., 201-206 (April 1943).

41. — ANON « FLOTATION OF TUNGSTEN ORES », Mining J. Lond. 238 (July 10 1943).

42. — ANON « ORE DRESSING NOTES, CONCENTRATING SCHEELITES » Mining Mag. Lond. 344-347 (June 1943).

43. — ANON « TUNGSTEN ORES AND CONCENTRATES » Can. Min. J. 64-164-6 (March 1943).

44. — FALCONER S.A. And CRAWFORD B.D. « Froth Flotation of Some Non sulphide Minerals of stratégic Importance » Mining Technology Technical Publication N° 1754 Am. Inst. Min. Met. (Nov. 1944).

45. — HALL R.G. « RECOVERY OF TUNGSTEN FROM ITS ORES » U.S. Pat. 2, 351 678 (June 20 1944).

46. — ANON « TREATMENT OF KING ISLAND SCHEELITE : Investigational Work Roll Crushing and Jigging, Tablind and flotation for finer Sizings » Chem. Eng. Min. Rev. Melbourne 36, 299-305 (August 1944).

47. — GIESEKE, E.W. « TUNGSTEN ORE FLOTATION » U.S. Pat 2, 373, 305 (April 10, 1945).

48. — B.I. ROZOV, G.A. MYASNIKOVA et N.I. BAZLOVA : « FLOTTATION DES CONCENTRES DE W A FAIBLE TENEUR » U.R.S.S. 67082 - 30 Sept 1946

49. — D.I. NEDOGOVOROV et A. I. ZHUKOV : « FLOTTATION DE SCHEELITE ET DE SULFURES » U.R.S.S. 69.631, Nov. 30, 1947.

50. — DECO TREFOIL JAN. FEV. 1950.

51. — NEDOGOVOROV D.I. TSVETNYE METAL 20, N° 6, 40-3 (1947).

52. — GRIMALDI F.S. et NORTH V. : Ann. Min. et Carb. 1946, 363.

53. SANDELL E.A. « COLORIMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF METALS » Interscience Publishers, Inc. NEW-YORK, (N.Y. 1944).

TABLE DES MATIERES

Pages

I — INTRODUCTION 8

II — APERÇU GENERAL DES PROCEDES DE TRAITEMENT DES MINERAIS DE WOLFRAM 9

1 — Traitement par gravité 9
2 — Triage direct 10
3 — Traitement chimique 10
4 — Séparations magnétiques 10
5 — Flottation 11

III — TRAITEMENT DU MINERAI DE BELELIETA. OBJET DU PROBLEME 16

IV — COMPOSITION DU MINERAI 17
1 — Composition chimique 17
2 — Composition minéralogique 17

V — ETUDE DU BROYAGE DU MINERAI 18
1 — Influence de la grosseur des grains 18
2 — Etude granulométrique 19

VI — APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE 21
1 — Concassage et broyage du minerai 21
2 — Flottation 21
3 — Méthodes d'analyse utilisées 23

VII — FLOTTATION DE LA LOLLINGITE 27
1 — Essais d'orientation - Choix des réactifs 27
2 — Influence du pH 28
3 — Minerai superficiellement oxydé — Procédé par sulfuration 30
4 — Description d'une opération de flottation pour lollingite .. 31
5 — Composition du concentré obtenu 32
6 — Conclusions 32

Pages

VIII — FLOTTATION POUR SCHEELITE ET WOLFRAMITE .. 33

1 — Essais d'orientation à l'oléate de soude :

a) Choix du pH.

b) Réactif dépresseur de gangue.

c) Réactif activant.

d) Conclusions.

2 — Traitement gravimétrique 35

3 — Emulsifiants et savons divers 35

4 — Réactif 708 de la Cyanamid Company 35

5 — Acide oléique 36

6 — Description d'une opération de flottation de wolframate .. 37

7 — Schéma de Traitement 38

8 — Composition du Concentré de W final 39

9 — Wolfram résiduaire 39

10 — Conclusion 40

IX — CONCLUSION GENERALE 41

X — BIBLIOGRAPHIE 42

SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté)

LA CHIMIE DE L'URANIUM ET LA PLACE DE CET ÉLÉMENT DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Signé : ROYER.

Vu et permis d'imprimer :

Alger, le 9 Juin 1950.

Le Recteur,

Signé : GAU.

Imprimerie C. VOLLOT
38, Boulevard St-Saëns
ALGER